https://jmme.um.ac.ir/　　DOI: 10.22067/jmme.2022.75465.1041

بررسی تاثیر افزودن مس بر تعادل فازی و ریزساختار فولاد زنگ نزن ٤۱۰s*

مقاله پژوهشی

مهدی بهمنی اسکویی(۱)

چکیده *در این پژوهش تاثیر افزودن مس بر ریز ساختار فولاد زنگ نزن ٤۱۰s با استفاده از میکرو سکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین فازهای در تعادل در ریزساختار و کسر وزنی آنها در دمای ۱۰۰۰°C با استفاده از نرم افزار مت کلک ورژن ٦ محاسبه شده است. نمونه ها در دمای ۱۰۰۰°C آستنیته شده و درون روغن کوئنچ شدند. با توجه به نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، فولاد دو فازی با ریزساختاری شامل فریت و مارتنزیت تشکیل شد. مشخص شد که با افزایش مقدار مس در ترکیب شیمیایی فولاد، کسر وزنی فاز فریت در ریزساختار کاهش چشمگیری می‌یابد. کاهش کسر وزنی فاز فریت با اضافه شدن مقدار مس، منطبق بر نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی است. اضافه شدن حدود ۵ درصد وزنی مس، موجب حذف شدن فاز فریت و تشکیل ریزساختار کاملا مارتنزیتی در نمونه های کوئنچ شده گردید.*

واژه‌های کلیدی فولاد زنگ نزن، مارتنزیت، مس، ساختار دوفازی، محاسبات ترمودینامیکی.

مقدمه

مس به عنوان یک عنصر با خاصیت آنتی باکتریال مورد توجه محققین در سال های اخیر بوده است. افزودن مس به ترکیب شیمیایی فولادها، علاوه بر بروز خاصیت آنتی باکتریال در آنها، موجب بهبود خواص مکانیکی از قبیل سختی می‌گردد. لذا بررسی تاثیر افزودن مس به ترکیب شیمیایی آلیاژهای فولادی مورد استفاده در محیط‌های بیولوژیکی، بر تغییرات فازی صورت گرفته در ریزساختار آنها، از اهمیت بالایی برخوردار است [1-4]. در میان آلیاژهای فولادی مورد استفاده در محیط‌های بیولوژیکی، به واسطه مقاومت به خوردگی بالا و خواص مکانیکی مطلوب، فولادهای زنگ نزن کارایی و جذابیت بالایی در ساخت تجهیزات جراحی، پزشکی و نیز ایمپلنت‌ها دارند. در میان فولادهای زنگ نزن، فولاد زنگ نزن ٤۱۰s که در دسته فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی قرار دارد، به واسطه ریزساختار مارتنزیتی از استحکام و سختی بالاتری نسبت به فولادهای زنگ نزن فریتی و آستنیتی برخوردار است. لذا در برابر سایش و لب پریدگی مقاومت بالایی دارد و به همین دلیل کارایی بالایی در ساخت تجهیزات و لوازم جراحی و ابزار برش دارد [5-9]. با توجه به تحقیقات صورت گرفته، افزودن مس به ترکیب شیمیایی این فولادها پس از فرآیند رسوب سختی و به واسطه تشکیل رسوبات نانومتری مس، موجب بروز خاصیت آنتی باکتریال در آنها می‌گردد [10]. بررسی سایر خواص این فولادها، نظیر خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی، با توجه به فازهای موجود در ریزساختار نهایی آنها قابل پیش بینی است. لذا می‌توان با بررسی فازهای موجود در ریزساختار نهایی این فولادها، پس از انجام عملیات حرارتی، در مورد خواص مکانیکی و شیمیایی حاصل در آنها اظهار نظر نمود. فلز مس به عنوان عنصری با قابلیت پایدارکنندگی آستنیت در ریزساختار فولادها شناخته می‌شود [11]. بنابراین بررسی و شناسایی تاثیر میزان مس بر نوع و مقدار فازهای تعادلی تشکیل یافته در ریزساختار فولادها، می تواند در پیشبرد تحقیقات و پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه بسیار مفید باشد. امروزه استفاده از نرم افزارهای محاسباتی برای پیش بینی تغییرات فازی و مدل سازی فرآیندهای نفوذی، با توجه به بالا رفتن دقت محاسباتی آنها، افزایش پیدا کرده است. نرم افزارهایی نظیر ترموکلک (ThermoCalc) و مت کلک (MatCalc) به عنوان ابزارهایی قدرتمند برای انجام محاسبات ترمودینامیکی پیش از

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۰/۱۲/۳ و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/٤/۱۲ می‌باشد.
(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی ارومیه.

Email: m.bahmani@mee.uut.ac.ir

شروع فعالیت‌های پژوهشی مورد استفاده پژوهشگران و اساتید برجسته در دانشگاه‌های معتبر دنیا می‌باشند [12,13] و [17-14]. بنابراین استفاده از این نرم افزارها قبل از شروع بخش عملی یک پژوهش، ضمن پیش بینی مقدار و نوع فازهای قابل تشکیل در ریزساختار نهایی در شرایط دمایی متفاوت، می تواند در طراحی مسیر مناسب برای انجام بخش عملی پژوهش به صورت کاملا بهینه بسیار کارساز باشد. لذا در این پژوهش ابتدا با استفاده از نرم افزار مت کلک نسخه ٦ و پایگاه داده ترمودینامیکی mc_fe_v2.058 [18] پیش بینی نوع فازهای تشکیل یافته، مقدار هریک از فازها و توزیع عناصر آلیاژی در هر فاز در دمای عملیات حرارتی آنیل محلولی، برای نمونه‌های فولادی دارای مقادیر متفاوت مس صورت گرفت تا به این ترتیب تاثیر افزودن مس بر تعادل فازی و ریزساختار فولاد زنگ نزن ٤١٠s مورد بررسی قرار گیرد. دمای عملیات آنیل محلولی فولاد زنگ نزن ٤١٠s بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته در بازه دمایی ۹۵۰°C–۱۰۵۰ است که در این پژوهش دمای ۱۰۰۰°C برای عملیات آنیل محلولی انتخاب شده است [19]. به منظور تایید صحت نتایج و داده‌های حاصل از محاسبات صورت گرفته بوسیله نرم افزار مت کلک، بررسی عملی فازهای تعادلی تشکیل یافته در ریزساختار نمونه‌های فولاد زنگ نزن ٤١٠s دارای مقادیر متفاوت مس انجام شد. به این منظور ریزساختار نمونه‌های فولادی ساخته شده با مقادیر متفاوت مس، پس از انجام عملیات حرارتی آنیل محلولی در دمای ۱۰۰۰°C و بلافاصله کوئنچ در روغن، به کمک تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز عنصری هریک از فازهای موجود در ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام پذیرفت. هدف از کوئنچ نمونه‌ها بلافاصله پس از انجام عملیات آنیل محلولی تثبیت فازهای تشکیل یافته در دمای عملیات آنیل محلولی است. فاز آستنیت تشکیل یافته در دمای عملیات آنیل محلولی، پس از کوئنچ نمونه‌ها به فاز مارتنزیت تبدیل شده و فاز فریت در صورت وجود در ریزساختار فولاد در دمای آنیل محلولی، در نتیجه کوئنچ به همان صورت باقی می‌ماند. بنابراین وجود فاز مارتنزیت در ریزساختار نمونه‌های کوئنچ شده، نشان دهنده تشکیل فاز آستنیت در دمای عملیات آنیل محلولی است. پیش بینی فازهای تشکیل یافته با استفاده از نرم افزار مت کلک، در یک دمای ثابت نظیر دمای عملیات آنیل محلولی، امکان پذیر است و بنابراین حضور فازهای آستنیت، فریت و رسوب‌های مس در مورد این فولاد قابل شناسایی است. این در حالی است که به دلیل عدم امکان شناسایی فازهای موجود در ریزساختار نمونه‌ها در دمای آنیل محلولی به دلیل دگرگونی‌های فازی در حین سرد شدن، در این پژوهش به کمک عملیات کوئنچ، فرآیند تثبیت ریزساختار صورت گرفته و ترکیب و مقدار فاز مارتنزیت تشکیل یافته در ریزساختار نمونه‌ها پس از کوئنچ، نشان دهنده ترکیب و مقدار فاز آستنیت موجود در ریزساختار نمونه‌ها در دمای آنیل محلولی می‌باشد.

نتایج حاصل از این پژوهش که صرفا بر روی بررسی و شناسایی مقدار و فازهای تشکیل یافته در ریزساختار فولاد زنگ نزن ٤١٠s به واسطه اضافه شدن مقادیر متفاوت مس به ترکیب شیمیایی صورت گرفته است، می تواند به عنوان قدم اول در طراحی ترکیب شیمیایی و نهایتا ساخت قطعات و تجهیزات مورد استفاده در محیط‌های بیولوژیکی نظیر تجهیزات جراحی و پزشکی و انواع ایمپلنت‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش انجام تحقیق

چهار شمش اولیه با ذوب فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ٤١٠s تجاری به همراه درصدهای مختلف مس درون کوره ذوب مجدد قوسی (VAR) و در داخل قالب مسی آبگرد درون محفظه تحت حفاظت گاز آرگون تهیه شد. کاهش ضخامت شمش‌های اولیه با انجام چندین مرحله نورد گرم به میزان ٦۰٪ صورت پذیرفت. تسمه‌های حاصل از نورد با هدف همگن سازی به مدت ٢٤ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درون کوره خلاء تحت فشار $۱۰^{-٤}$ mbar قرار گرفتند. آنالیز عنصری نمونه‌ها پس از همگن سازی با استفاده از دستگاه طیف سنجی نشر جرقه (SES) انجام شد. در جدول (۱) نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های ساخته شده با مقادیر متفاوت مس که بر حسب درصد وزنی بیان شده است، ارائه شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌ها پس از عملیات نورد و همگن سازی بر حسب درصد وزنی

کد نمونه	C	Cr	Cu	Si	Mn	P	S	Fe
نمونه (۱)	۰/۰۱۰	۱۲/۱٤	۰/۰٦	۰/۷۷	۰/٦۸	۰/۰٤۵	۰/۰۰٤	بالانس
نمونه (۲)	۰/۰۱۳	۱۲/۰٤	۱/۵۲	۰/٦٤	۰/۵۳	۰/۰۳۵	۰/۰۰۷	بالانس
نمونه (۳)	۰/۰۱۰	۱۲/۱۲	۲/۷۳	۰/۷٦	۰/٦٤	۰/۰٤۱	۰/۰۰۳	بالانس
نمونه (٤)	۰/۰۱۱	۱۱/۹۲	٤/۷٤	۰/۸٤	۰/٦۷	۰/۰٤۲	۰/۰۰۵	بالانس

برای عملیات حرارتی آنیل محلولی، نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت درون حمام نمک در دمای ۱۰۰۰°C قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از عملیات آنیل محلولی از درون حمام نمک خارج شده و بلافاصله درون روغن کوئنچ شدند. محاسبات ترمودینامیکی تشکیل فازهای تعادلی در هریک از آلیاژها در بازه دمایی C° ۸۰۰–۱۲۰۰ با استفاده از نرم افزار مت کلک نسخه ٦ و پایگاه داده ترمودینامیکی mc_fe_v2.058 [18] مربوط به فولادها انجام شد تا نهایتا نوع، مقدار و ترکیب شیمیایی فازهای تشکیل یافته در دمای آنیل محلولی ۱۰۰۰°C جهت مقایسه با نتایج حاصل از نمونه‌های عملی مشخص گردد. با هدف مقایسه نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی و فازهای تشکیل شده در نمونه‌های آنیل محلولی و کوئنچ شده، بررسی ریزساختاری نمونه‌ها پس از عملیات آنیل محلولی و کوئنچ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلیپس مدل FEI Philips, XL 30 مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و با استفاده از طول موج CuKα انجام شد.

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به بررسی نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی نرم افزار مت کلک برای تعیین نوع و کسر مولی فازهای تعادلی حاصل در دمای عملیات آنیل محلولی پرداخته شده است. در ضمن با کمک این نرم افزار، درصد وزنی عناصر کروم و مس موجود در هر فاز نیز مشخص شده است. در ادامه بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختارنمونه‌های عملیات حرارتی شده صورت گرفته است که با توجه به نتایج حاصل از این تصاویر و آنالیز عنصری صورت گرفته از هریک از فازها، به روشنی می‌توان فازهای تشکیل شده در ریزساختار نمونه‌ها و ترکیب شیمیایی هریک را پس از انجام عملیات حرارتی آنیل محلولی و کوئنچ مشاهده کرده و تطابق نتایج حاصل از مدل سازی و فعالیت تجربی را بررسی نمود.

محاسبات ترمودینامیکی

محاسبات ترمودینامیکی برای تعیین کسر مولی فازهای تعادلی و همچنین درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز، در بازه دمایی۸۰۰°C–۱۲۰۰ برای چهار آلیاژ با ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۱) انجام شد. به کمک نرم افزار مت کلک، نوع فاز وکسر مولی فازهای موجود در ریزساختار و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز برای نمونه‌ها در ۵ دمای C° ۸۰۰ و C° ۹۰۰ و C° ۱۰۰۰ و C° ۱۱۰۰ و C° ۱۲۰۰ تعیین گردید که نتایج در جداول زیر گزارش شده است.

در جدول (۲) کسر مولی فازهای تعادلی و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر یک از فازهای موجود در ریزساختار نمونه (۱) که نمونه فولادی بدون مس است ارائه شده است.

با توجه به نتایج حاصل که در جدول (۲) ارائه شده است، مشخص است که به واسطه حضور کروم در ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ٤۱۰s، دمای استحاله یوتکتوئید نسبت به فولاد ساده کربنی افزایش یافته است و در در دمای ۸۰۰°C هنوز فاز γ در ریزساختار فولاد تشکیل نشده است. با افزایش دما، فاز γ تشکیل شده و حداکثر کسر مولی فاز γ تشکیل یافته در کنار فاز α در دمای ۱۰۰۰°C می‌باشد. با توجه به حضور فاز α در کنار γ در بازه دمای° ۱۲۰۰ –۸۰۰ می‌توان نتیجه گرفت که این آلیاژ در این بازه دمایی وارد منطقه تک فاز γ نشده و با افزایش دما همچنان ریزساختار شامل دو فاز α و γ در کنار هم می‌باشد. با افزایش مجدد دما به بالاتر° ۱۰۰۰، کسر مولی فاز α

افزایش یافته و از مقدار فاز γ موجود کاسته می‌شود و نهایتا در دمای ۱۲۰۰° ریزساختار تک فاز فریتی تشکیل می‌گردد.

در جدول (۳) کسر مولی فازهای تعادلی و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر یک از فازهای موجود در ریزساختار نمونه (۲) که نمونه فولادی دارای ۱/۵ درصد وزنی مس است ارائه شده است.

نتایج ارائه شده در جدول (۳) نشان می‌دهند که با اضافه شدن مس به ترکیب شیمیایی فولاد، حلقه گاما به سمت راست منتقل شده که منطبق بر گزارشات ارائه شده در مطالعات قبلی است [20]. به این ترتیب در دمای ۹۰۰° آلیاژ وارد منطقه تک فاز γ شده است. با افزایش دما به بالای ۹۰۰° آلیاژ از منطقه تک فاز γ خارج شده و وارد منطقه دو فازی γ و α شده است. با توجه به نتایج مشخص است که با افزایش دما از مقدار فاز γ تشکیل شده کاسته شده و نهایتا در دمای ۱۲۰۰° آلیاژ وارد منطقه تک فاز α شده است.

در جدول (٤) کسر مولی فازهای تعادلی و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر یک از فازهای موجود در ریزساختار در نمونه (۳) که نمونه فولادی دارای ۲/۷ درصد وزنی مس است ارائه شده است.

جدول ۲ کسر مولی فازهای تعادلی و درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در نمونه (۱) در ٥ دمای مختلف

	٨٠٠ °C	٩٠٠°C	١٠٠٠ °C	١١٠٠ °C	١٢٠٠ °C
کسر مولی فاز γ	٠	٦٣/٨	٦٥	٣٨/٣٧	٠
کسر مولی فاز α	١٠٠	٣٦/٢	٣٥	٦١/٦٣	١٠٠
درصد وزنی کروم موجود در فاز γ	–	١١/٤٨	١١/٤٤	١٠/٩٨	–
درصد وزنی کروم موجود در فاز α	١٢/٠٤	١٣/٢	١٣/٤٢	١٢/٨١	١٢/١١

جدول ٣ کسر مولی فازهای تعادلی و درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در نمونه (٢) در ٥ دمای مختلف

	٨٠٠ °C	٩٠٠°C	١٠٠٠ °C	١١٠٠ °C	١٢٠٠ °C
کسر مولی فاز γ	٠	١٠٠	٨٦	٤٤/٨	٠
کسر مولی فاز α	١٠٠	٠	١٤	٥٥/٢	١٠٠
درصد وزنی کروم موجود در فاز γ	–	١٢/٠٩	١١/٧٢	١١	–
درصد وزنی کروم موجود در فاز α	١٢/٠٩	–	١٣/٩٦	١٢/٩٧	١٢/٠٩
درصد وزنی مس موجود در فاز γ	–	١/٥٢	١/٥٥	١/٥٨	–
درصد وزنی مس موجود در فاز α	٠/٧٣	–	١/٣٥	١/٤٦	١/٥٢

جدول ٤ کسر مولی فازهای تعادلی و درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در نمونه (٣) در ٥ دمای مختلف

	٨٠٠ °C	٩٠٠°C	١٠٠٠ °C	١١٠٠ °C	١٢٠٠ °C
کسر مولی فاز γ	٠	١٠٠	٩٢	٤٥/٩	٠
کسر مولی فاز α	١٠٠	٠	٨	٥٤/١	١٠٠
درصد وزنی کروم موجود در فاز γ	–	١٢/٢	١١/٩٣	١٠/٩٩	–
درصد وزنی کروم موجود در فاز α	١٢/٠٩	–	١٤/٣٧	١٣/٠٧	١٢/١٢
درصد وزنی مس موجود در فاز γ	–	٢/٠٥	٢/٧٧	٢/٨٨	–
درصد وزنی مس موجود در فاز α	٠/٧٣	–	٢/٣٢	٢/٥٩	٢/٧٣

با توجه به تغییرات مناطق فازی که در دیاگرام‌های فازی به واسطه اضافه شدن عناصر آلیاژی رخ می‌دهد، در مورد نمونه (۳)، مشخص است که با اضافه شدن مقدار مس به ۲/۷ درصد وزنی، کسر مولی فاز γ در دمای ۱۰۰۰° نسبت به مقدار آن در نمونه (۲) که دارای ۱/۵ درصد وزنی مس است، افزایش می‌یابد. آلیاژ در دمای ۹۰۰° وارد منطقه تک فاز γ شده و با افزایش دما وارد منطقه دوفازی γ و α می‌گردد.

در جدول (۵) کسر مولی فازهای تعادلی و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در ریزساختار نمونه (٤) که در واقع نمونه فولادی دارای ٤/۷ درصد وزنی مس است ارائه شده است.

با توجه به نتایج جدول (۵) و مقایسه آنها با نتایج ارائه شده در جداول (۳) و (٤) مشخص است که با افزایش مقدار مس، کسر مولی فاز γ تشکیل یافته در دمای □۱۰۰۰ در ریزساختار نمونه (٤) نیز افزایش یافته است. با توجه به تشکیل یافتن فاز جدید مس خالص در ریزساختار نمونه (٤)، اینطور به نظر می رسد که مقدار مس اضافه شده به ترکیب آلیاژ در این نمونه بیش از میزان حلالیت آن در دو فاز γ و α در دماهای زیر ۱۲۰۰° است. به همین دلیل در ریزساختار نمونه (٤) در دماهای زیر ۱۲۰۰° بر خلاف نمونه‌های قبلی، رسوبات مس خالص به صورت فازی مجزا در کنار فاز α و γ شکیل شده‌اند. با افزایش دما، میزان حلالیت در حالت جامد افزایش می‌یابد. بررسی درصد وزنی مس موجود در دو فاز γ و α در دماهای مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دما و افزایش میزان حلالیت، درصد وزنی مس در هر دو فاز افزایش یافته است. کاهش کسر مولی فاز مس خالص در دماهای مختلف نیز به همین دلیل اتفاق افتاده است به این صورت که با افزایش میزان حلالیت مس در دو فاز γ و α، از کسر مولی فاز مس خالص تشکیل یافته کاسته شده است.

در جدول (٦) مقایسه کسر مولی فازهای تعادلی و نیز درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در ریزساختار نمونه‌ها در دمای عملیات آنیل محلولی ۱۲۰۰° صورت گرفته است. با توجه به این نتایج، مشخص است که در ریزساختار نمونه‌های (۱)، (۲) و (۳) دو فاز α و γ در دمای ۱۰۰۰° در تعادل می‌باشند. اگرچه با توجه به این جدول، واضح است که مقادیر کسر مولی دو فاز در تعادل در این دما، در مورد نمونه‌های مختلف متفاوت است. مقایسه مقادیر مربوط به کسر مولی دو فاز γ و α در نمونه‌ها نشان می‌دهد که با اضافه شدن مس به ترکیب شیمیایی این فولاد، از مقدار فاز α در دمای ۱۰۰۰° کاسته شده و بر مقدار فاز γ افزوده شده است. همچنین نتایج نشان داد که در نمونه (٤) بر خلاف سایر نمونه‌های بررسی شده، در دمای ۱۰۰۰°، فاز زمینه تشکیل شده تنها فاز γ است که با حدود ۱٪ فاز مس fcc در تعادل می‌باشد.

بررسی مقادیر مربوط به درصد وزنی عناصر کروم و مس موجود در هریک از فازهای تعادلی در هریک از نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰° که در جدول (٦) ارائه شده است، به وضوح نشان می‌دهد که مقدار عنصر کروم در دمای آنیل محلولی در فاز α در مقایسه با مقدار آن در فاز γ در همان دما بیشتر بوده و در مقابل مقدار عنصر مس در این دما در فاز γ نسبت به مقدار مس در فاز α بیشتر می‌باشد. بنابراین مشخص است که در دمای ۱۰۰۰° میزان حلالیت عنصر کروم در فاز α نسبت به فاز γ بیشتر بوده و در مقابل میزان حلالیت عنصر مس در فاز γ نسبت به فاز α بیشترمی‌باشد.

جدول ۵ کسر مولی فازهای تعادلی و درصد وزنی عناصر کروم و مس در هر فاز در نمونه (٤) در ۵ دمای مختلف

	۸۰۰ °C	°C۹۰۰	۱۰۰۰ °C	۱۱۰۰ °C	۱۲۰۰ °C
کسر مولی فاز γ	۰	۹۷/٤	۹۹	٦٦/۳	۰
کسر مولی فاز α	۹٦/۲	۰	۰	۳۳/۳	۱۰۰
کسر مولی فاز مس خالص	۳/۸	۲/٦	۱	۰/٤	۰
درصد وزنی کروم موجود در فاز γ	–	۱۲/۲٦	۱۲/۰۵	۱۱/۱۹	–
درصد وزنی کروم موجود در فاز α	۱۲/۳۵	–	–	۱۳/۵۲	۱۱/۹۲
درصد وزنی مس موجود در فاز γ	–	۲/۰۵	۳/۷۹	٤/٦٦	–
درصد وزنی مس موجود در فاز α	۰/۷۲	–	–	۳/۹۸	٤/۸۲

جدول ٦ مقایسه کسر مولی فازهای تعادلی و درصد وزنی عناصر کروم و مس در نمونه‌ها در دمای □ ۱۰۰۰

	نمونه (۱)	نمونه (۲)	نمونه (۳)	نمونه (٤)
کسر مولی فاز γ	٦٥	٨٦	۹۲	۹۹
کسر مولی فاز α	۳٥	١٤	٨	٠
درصد وزنی کروم موجود در فاز γ	۱۱/٤٤	۱۱/۷۲	۱۱/۹۳	۱۲/۰٥
درصد وزنی کروم موجود در فاز α	۱۳/٤٤	۱۳/۹٦	١٤/۳۷	–
درصد وزنی مس موجود در فاز γ	–	۱/٥٥	۲/۷۷	۳/۷۹
درصد وزنی مس موجود در فاز α	–	۱/۳٥	۲/۳۲	٠

بررسی ریزساختاری نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی

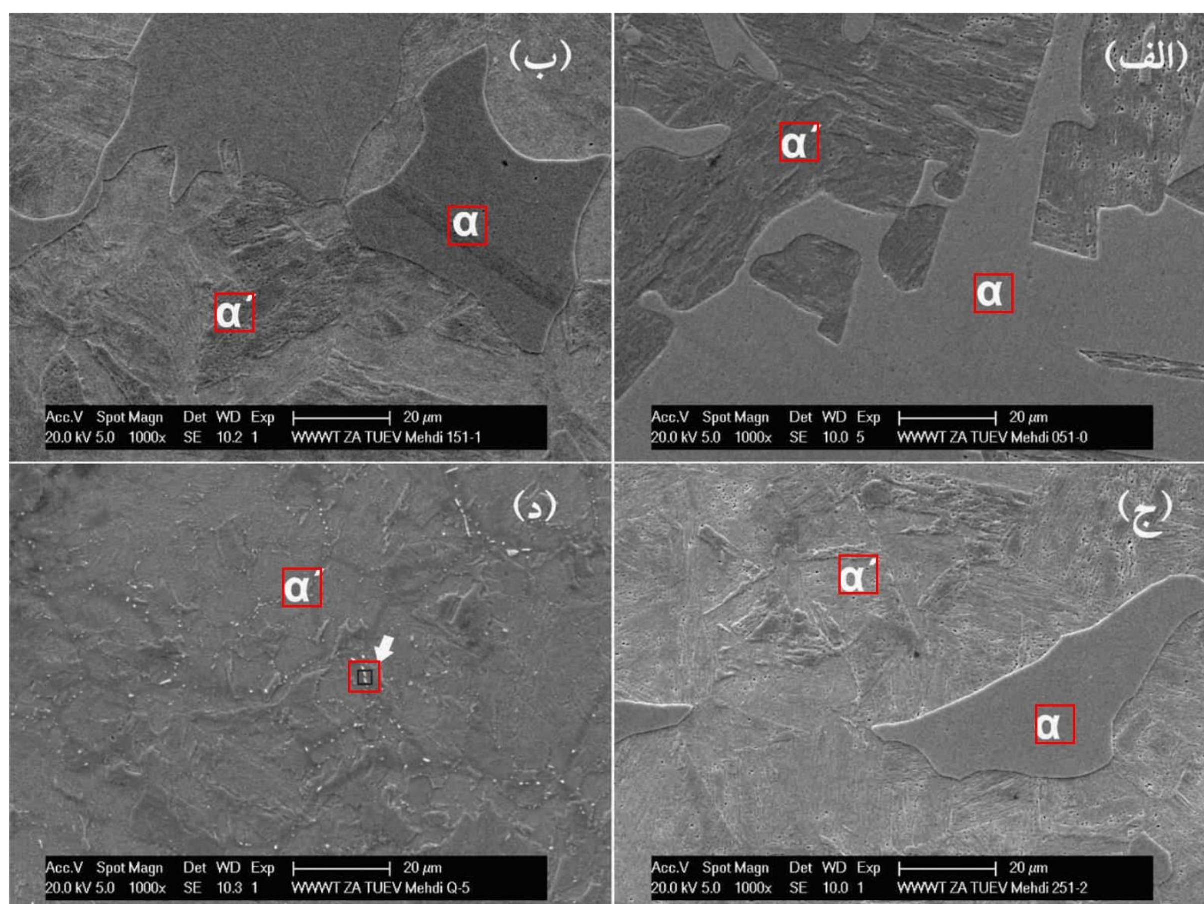
شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌ها پس از عملیات آنیل محلولی در دمای □ ۱۰۰۰ و کوئنچ در روغن را نشان می‌دهد. در این تصاویر α فاز فریت و α′ فاز مارتنزیت را نشان می‌دهد که به این ترتیب ریزساختار دوفازی شامل فریت و مارتنزیت برای نمونه (۱) (فولاد ٤١٠s بدون مس)، نمونه (۲) و (۳) در تصاویر (الف)، (ب) و (ج) نمایش داده شده است. فاز زمینه در نمونه (۱) فریت بوده و مارتنزیت به صورت لایه‌ای در آن توزیع شده است. در نمونه‌های (۲) و (۳) فاز زمینه مارتنزیت است که مقدار محدودی فریت به صورت آلوتریمورف در مرز دانه‌های آستنیت اولیه مشاهده می-شود. در نمونه (٤) فریت وجود نداشته و ساختار کاملا مارتنزیتی است، لیکن رسوب‌های غیرهمگن مس در مرز دانه‌های آستنیت اولیه که با فلش در تصویر مشخص شده است، قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از ریزساختار نمونه‌ها پس از عملیات آنیل محلولی و کوئنچ (شکل ۱)، کاهش کسر مولی فاز α در ریزساختار نمونه‌ها با افزایش درصد وزنی مس آلیاژ به وضوح قابل مشاهده است. نتایج حاصل از مشاهده تصاویر میکروسکوپی از ریزساختار نمونه‌ها در تایید نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته در بخش قبل می‌باشد.

در جدول (۷) نتایج حاصل از آنالیز عنصری با استفاده از EDS از نواحی مشخص شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل مشاهده در شکل (۱) ارائه شده است. با هدف افزایش دقت،آنالیز عنصری از نواحی مشخص شده برای هر نمونه سه بار تکرار شد. میانگین نتایج حاصل از آنالیزها برای هر نمونه در جدول (۷) ارائه شده است. با توجه به نتایج آنالیز عنصری ارائه شده در این جدول، مشخص است که غلظت کروم در فاز فریت هریک از نمونه‌ها نسبت به فاز مارتنزیت آن بیشتر بوده و در مقابل درصد وزنی مس در فاز مارتنزیت در مقایسه با فاز فریت در نمونه‌های با ریزساختار دوفازی بیشتر می‌باشد. همچنین واضح است که رسوبات قابل مشاهده در ریزساختار نمونه (٤)، غنی از مس هستند که در دمای آنیل محلولی و در تعادل با آستنیت تشکیل شده و پس از کوئنچ در ریزساختار باقی مانده‌اند.

بررسی نتایج حاصل از مطالعه تاثیر مس بر ریزساختار آلیاژها به روشنی نشان می‌دهد که عنصر مس به عنوان یک عنصر پایدارکننده آستنیت، موجب جابجایی حلقه گاما در نمودار فازی Fe-Cr به سمت راست می‌گردد [20]. بنابراین افزایش مس موجب کاهش مقدار فاز فریت و همچنین افزایش فاز آستنیت در دمای □ ۱۰۰۰ می‌شود که پس از کوئنچ نمونه‌ها، باعث افزایش فاز مارتنزیت در ریزساختار می‌گردد.

در نمودارهای شکل‌های (۲) و (۳)، مقایسه داده‌های حاصل از محاسبات نرم افزار مت کلک با داده‌های حاصل از آنالیز عنصری (EDS) صورت گرفته است به این ترتیب که نتایج حاصل از آنالیز عنصری از نواحی مشخص شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به صورت نمودارهایی مجزا برای درصد کروم و مس در دو فاز α و α′ ، در کنار نمودارهای تغییرات درصد کروم و مس در دو فاز α و γ در نمونه‌های مختلف با توجه به داده‌های مدل سازی، رسم و ارائه شده است تا درک بهتر و کاملتری از تطابق نتایج بدست آمده از مدل‌سازی و آنالیز عنصری (EDS) حاصل شود. کوئنچ نمونه‌ها بلافاصله پس از انجام عملیات آنیل محلولی، موجب تثبیت فازهای تشکیل

یافته در دمای عملیات آنیل محلولی می‌گردد. به این ترتیب که فاز آستنیت (γ) تشکیل یافته در دمای عملیات آنیل محلولی، پس از کوئنچ نمونه‌ها به فاز مارتنزیت (α') تبدیل شده و فاز فریت (α) در صورت وجود در ریزساختار فولاد در دمای آنیل محلولی، در نتیجه کوئنچ به همان صورت باقی می‌ماند. بنابراین وجود فاز مارتنزیت در ریزساختار نمونه های کوئنچ شده، نشان دهنده تشکیل فاز آستنیت در دمای عملیات آنیل محلولی است. به دلیل عدم امکان شناسایی فازهای موجود در ریزساختار نمونه‌ها در دمای آنیل محلولی به دلیل دگرگونی‌های فازی در حین سرد شدن، فرآیند تثبیت ریزساختار با استفاده از کوئنچ نمونه‌ها از دمای آنیل محلولی صورت گرفته و ترکیب و مقدار فاز مارتنزیت تشکیل یافته در ریزساختار نمونه‌ها پس از کوئنچ، نشان دهنده ترکیب و مقدار فاز آستنیت موجود در ریزساختار نمونه در دمای آنیل محلولی $^\circ$۱۰۰۰ می‌باشد.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی آنیل محلولی در دمای $^\circ$۱۰۰۰ و کوئنچ در روغن. (الف) نمونه (۱) فولاد 410S بدون مس، (ب) نمونه (۲) فولاد 410S دارای ۱/٥ ٪ وزنی مس، (ج) نمونه (۳) فولاد 410S دارای ۲/۷ ٪ وزنی مس و (د) نمونه (٤) فولاد 410S دارای ٤/۷ ٪ وزنی مس

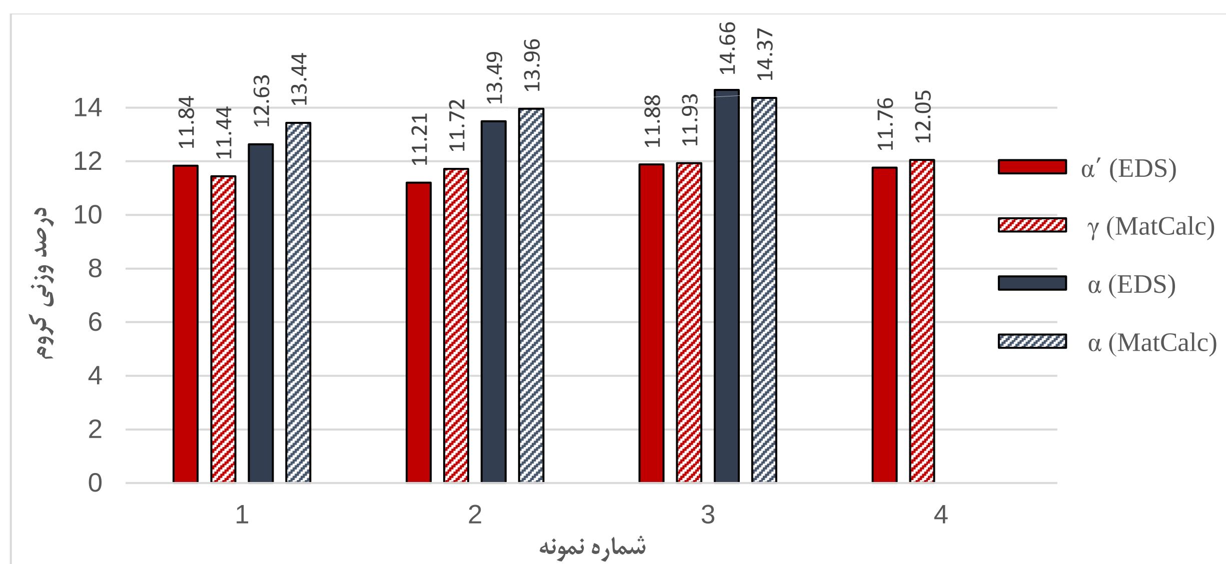
جدول ۷ ترکیب شیمیایی فازهای مشخص شده در تصاویر شکل (۱)

درصدوزنی	الف-(α')	الف-(α)	ب-(α')	ب-(α)	ج-(α')	ج-(α)	د-(α')	د-رسوب
Cr	۱۱/۸٤	۱۲/٦۳	۱۱/۲۱	۱۳/٤۹	۱۱/۸۸	۱٤/٦٦	۱۱/۷٦	٦/۲۸
Cu	–	–	۲/۱۲	۱/٦	۲/٦۷	۱/۸۳	٤/٦۹	٥۲/۹۲
Fe	۸۷/۲٤	۸٦/۲٦	۸٥/٦	۸۳/٦٤	۸٤/۳۷	۸۲/۳۱	۸۱/۰۲	۳۹/٦۹

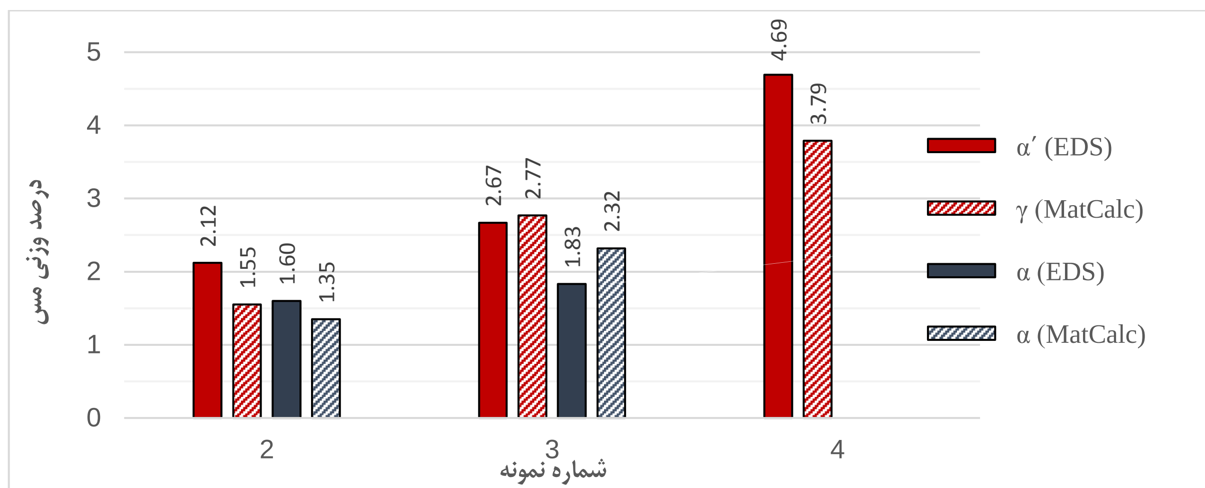
در نمودار شکل (۲)، درصد وزنی کروم موجود در دو فاز α و γ با توجه به اعداد جدول (٦) و درصد وزنی کروم موجود در دو فاز α و α′ با توجه به اعداد جدول (۷) برای ٤ نمونه ارائه شده است. با توجه به اینکه ریزساختار نمونه (٤) در دمای آنیل محلولی متشکل از تک فاز آستنیت و با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری دارای تک فاز مارتنزیت می‌باشد، بنابراین در نمودار شکل (۲) برای نمونه (٤)، تنها نمودار توزیع کروم در فاز γ و α′ ارائه شده است. مقایسه نمودارهای رسم شده برای توزیع کروم در هر فاز نشان می‌دهد که نتایج آنالیز عنصری و نتایج حاصل از مدل‌سازی بر هم منطبق بوده و بنابراین داده‌های حاصل از نرم افزار قابل اطمینان می باشند.

شکل (۳) نمودار توزیع مس در هر فاز در نمونه‌های دارای مس با توجه به نتایج حاصل از آنالیز عنصری (EDS) و نتایج حاصل از مدل‌سازی را نشان می‌دهد. نمونه (۱) بدون مس بوده و بنابراین نموداری برای این نمونه در این شکل ارائه نشده است. در ضمن به واسطه تک فاز بودن ریزساختار نمونه (٤) در دمای آنیل محلولی و پس از کوئنچ که با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخص شد، در شکل (۲) برای نمونه (٤) تنها نمودار توزیع مس در فاز γ و α′ ارائه شده است. مقایسه نمودارها نشان می دهد که نتایج حاصل از آنالیز عنصری و نرم افزار مت کلک در مورد توزیع مس در نمونه‌های (۲) و(۳) بر هم منطبق می‌باشند. این در حالی است که نمودارهای مربوط به نمونه (٤) دارای مقداری اختلاف در میزان مس موجود در دو فاز γ و α′ می‌باشد. آنالیز عنصری با استفاده از EDS و از نواحی مشخص شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفته است که به دلیل تشکیل رسوبات پراکنده در فاز زمینه مارتنزیت در نمونه (٤)، مقدار مس در فاز α′ بیشتر از مقدار پیش بینی شده در نتایج حاصل از مدل‌سازی بدست آمده است که به واسطه آنالیز عنصری از ناحیه مشخص شده می‌باشد. در واقع در آنالیز عنصری صورت گرفته از ناحیه مشخص شده در فاز α′، حضور رسوبات مس در ناحیه مشخص شده منجر به افزایش مقدار مس آنالیز شده در فاز α′ شده است.

با توجه به نتایج تحقیقات صورت گرفته در این زمینه و نیز نتایج محاسبات ترمودینامیکی حاصل از نرم افزار مت کلک، مشخص است که فاز فریت دارای غلظت بالاتری از کروم نسبت به آستنیت می‌باشد. این در حالی است که غلظت مس که یک عنصر پایدارکننده آستنیت است در فاز آستنیت بیشتر از فریت می‌باشد [21,22]. با تبدیل فاز آستنیت به مارتنزیت در نتیجه کوئنچ، ساختار نهایی دوفازی شامل فاز مارتنزیت و فریت برای نمونه‌های (۱)، (۲) و (۳) و ساختار تک فاز مارتنزیت به همراه مقدار بسیار اندکی رسوب‌های مس تشکیل شده در امتداد مرز دانه‌های آستنیت اولیه برای نمونه (٤) بدست می‌آید.



شکل ۲ نمودار توزیع کروم در هر فاز در نمونه‌ها بر اساس نتایج حاصل از آنالیز عنصری (EDS) و نرم افزار مت کلک (MatCalc)



شکل ۳ نمودار توزیع مس در هر فاز در نمونه‌ها بر اساس نتایج حاصل از آنالیز عنصری (EDS) و نرم افزار مت کلک (MatCalc)

نتیجه گیری

۱. میزان حلالیت عنصر کروم در فاز α نسبت به فاز γ در دمای °۱۰۰۰بیشتر بوده و در مقابل میزان حلالیت عنصر مس در فاز γ نسبت به فاز α در همان دما بیشتر می‌باشد.

۲. فولاد زنگ نزن ٤۱۰s پایه و گونه‌های آلیاژی آن با مقادیر مس کمتر از حدود ۳ درصد وزنی، پس از عملیات آنیل محلولی در دمای °۱۰۰۰ و کوئنچ درون روغن، دارای ریزساختار دوفازی α و γ هستند. افزایش مقدار مس آلیاژ، موجب کاهش مقدار فاز فریت و در مقابل افزایش مقدار فاز آستنیت در دمای آنیل محلولی شده و پس از استحاله آستنیت به مارتنزیت در حین کوئنچ، مقدار مارتنزیت را افزایش می‌دهد. مقدار فریت در یک آلیاژ با ۲/۷ درصد وزنی مس حدود ٪۸ تعیین شد.

۳. افزایش مقدار مس آلیاژ به بیش از حداکثر حلالیت آن در فاز آستنیت، سبب تشکیل رسوب‌های غیرهمگن در امتداد مرز دانه‌های آستنیت اولیه در دمای °۱۰۰۰ شده و پس از کوئنچ، ساختار مارتنزیتی با رسوب‌های مرزدانه‌ای غنی از مس را تولید می‌کند.

٤. با توجه به تطابق نتایج حاصل از محاسبات نرم افزار مت کلک با نتایج تجربی، مدل‌سازی با هدف شناسایی نوع، مقدار و ترکیب شیمیایی فازهای تشکیل یافته در ریزساختار فولاد زنگ نزن ٤۱۰s با مقادیر متفاوت مس، می‌تواند به عنوان قدم اول در طراحی ترکیب شیمیایی و انتخاب آلیاژ مناسب برای ساخت قطعات و تجهیزات مورد استفاده در محیط‌های بیولوژیکی مورد استفاده قرار بگیرد.

مراجع

1. Hong, T., and Koo, C. H., "Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 393, No. 1–2, pp. 213–222, (2005).
2. Ren, L., Nan, L., and Yang, K., "Study of copper precipitation behavior in a Cu-bearing austenitic antibacterial stainless steel", *Materials and Design*, Vol. 32, No. 4, pp. 2374–2379, (2011).
3. Nan, L., Yang, W., Liu, Y., Xu, H., and Li, Y., "Antibacterial mechanism of copper-bearing antibacterial stainless steel against E. coli", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 24, No. 2, pp. 197–201, (2008).
4. Nan, L., and Yang, K., "Cu Ions Dissolution from Cu-bearing Antibacterial Stainless Steel", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 26, No. 10, pp. 941–944, (2010).
5. Boniardi, M. V., and Casaroli, A., "Stainless Steels", Brescia: Lucefin, (2014).

6. Niinomi, M., "Recent metallic materials for biomedical applications", *Metallurgical and Materials Transactions A.*, Vol. 33, No. 3, pp. 477–486, (2002).
7. Lo, K. H., Shek, C. H., and Lai, J. K. L., "Recent developments in stainless steels", *Materials Science & Engineering R: Reports*, Vol. 65, pp. 39–104, (2009).
8. Ivanova, E. P., Bazaka, K., and Crawford, R. J., "Metallic biomaterials: types and advanced applications", *New functional biomaterials for medicine and healthcare,* woodhead, pp. 121–147, (2014).
9. Winters, G. L., and Nutt, M. J., "Stainless Steels for Medical and Surgical Applications", ASTM International, (2003).
10. Baena, M. I., Márquez, M. C., Matres, V., Botella, J., and Ventosa, A., "Bactericidal activity of copper and niobium-alloyed austenitic stainless steel", *Current Microbiology*, Vol. 53, No. 6, pp. 491–495, (2006).
11. Maalekian, M., "The Effects of Alloying Elements on Steels", Technical University of Graz, (2007).
12. Kozeschnik, E., "Thermodynamic prediction of the equilibrium chemical composition of critical nuclei: Bcc Cu precipitation in α-Fe", *Scripta Materialia,* Vol. 59, No. 9, pp. 1018–1021, (2008).
13. Stechauner, G., and Kozeschnik, E., "Thermo-kinetic modeling of Cu precipitation in α-Fe", *Acta Materialia,* Vol. 100, pp. 135–146, (2015).
14. Mayr, P., Palmer, T. A., Elmer, J. W., Specht, E. D., and Allen, S. M., "Formation of delta ferrite in 9 wt .% Cr steel investigated by in-situ X-ray diffraction using synchrotron radiation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, No. 10, pp. 2462–2465, (2010).
15. Sha, W., Leitner, H., Guo, Z., and Xu, W., "Phase transformations in maraging steels", *Phase Transform. Steels,* Vol. 2, pp. 332–362, (2012).
16. Hou, Z., "Study of precipitation in martensitic Fe-C-Cr alloys during tempering : Experiments and modelling", Royal Institute of Technology, (2015).
17. Isik, M. I., Kostka, A., Yardley, V. A., Pradeep, K. G., Duarte, M. J., Choi, P. P., Raabe, D., and Eggeler, G., "The nucleation of Mo-rich Laves phase particles adjacent to M23C6 micrograin boundary carbides in 12% Cr tempered martensite ferritic steels", *Acta Materialia,* Vol. 90, pp. 94–104, (2015).
18. Povoden-Karadeniz, E., "Thermodynamic database mc_fe.tdb, Version 2.058." , TU Wien, (2016)
19. Chakraborty, G., Das, C. R., Albert, S. K., Bhaduri, A. K., Paul, V. T., Panneerselvam, G., and Dasgupta, A., "Study on tempering behaviour of AISI 410 stainless steel", *Materials Characterization,* Vol. 100, pp. 81–87, (2015).
20. M. Maalekian, "The Effects of Alloying Elements on Steels", Technical University of Graz, (2007).
21. Martins, M., and Cerqueira, P. E. C., "Characterisation of ASTM A747-grade CB7Cu-1 precipitation hardening cast stainless steel", *International Journal of Cast Metals Research,* Vol. 25, No. 2, pp. 121–125, (2012).
22. Ran, Q., Li, J., Xu, Y., Xiao, X., Yu, H., and Jiang, L., "Novel Cu-bearing economical 21Cr duplex stainless steels", *Materials and Design,* Vol. 46, pp. 758–765, (2013).